



TITLE:

# 含歪み $\pi$ 共役化合物の合成とその物性評価

AUTHOR(S):

茅原, 栄一

---

CITATION:

茅原, 栄一. 含歪み $\pi$ 共役化合物の合成とその物性評価. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2020, 2019: 8-8

ISSUE DATE:

2020-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/251090>

RIGHT:

含歪み $\pi$ 共役化合物の合成とその物性評価Synthesis of Strained  $\pi$ -Conjugated Molecules and Evaluation of their Physical Properties

京都大学化学研究所 材料機能化学研究系 高分子制御合成研究領域

茅原 栄一

[ $n$ ]シクロパラフェニレン ([ $n$ ]CPP) は、最近、大量合成法が確立されたことから、その反応性の解明やデバイスへの応用の可能性が大きく広がっている。本研究では CPP の歪んだ炭素-炭素 (C-C) 結合に着目し、遷移金属錯体との反応について検討を行ったところ、環サイズの小さな[5],[6]CPP の 2 つの C-C 結合が 0 価白金錯体により活性化されることを見出した。そこで、DFT 計算による反応のサイズ依存性を考察した。

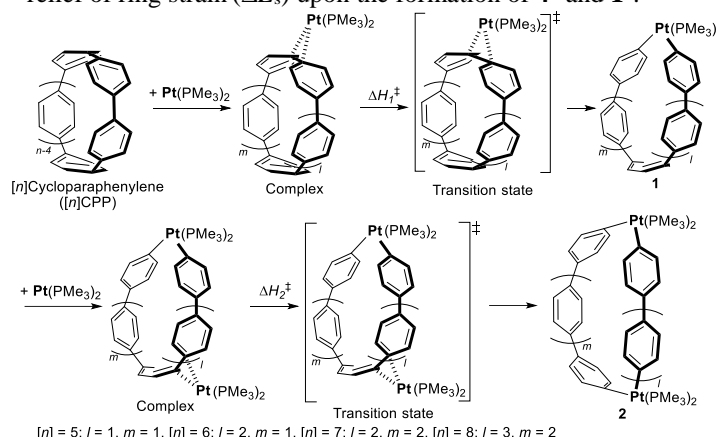
まず、[ $n$ ]CPP ( $n = 5-8$ ) の C-C 結合に対して、Pt(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が段階的に挿入する機構の探索を行った (Table 1)。その結果、CPP の C-C 結合に白金が配位した後に、3 中心遷移状態を経由し、単核錯体 **1** が生成する経路が見つかった。さらに、**1** から、同様に白金錯体の配位と挿入により、二核錯体 **2** が生成した。**1**、**2** が生成する際の活性化エンタルピーと生成エンタルピーは、環サイズが大きくなると発熱性が小さくなった。この傾向は実験で明らかになった反応性の傾向と一致していた。さらに、反応の駆動力が CPP の歪みエネルギーの解消であると考えられることから、反応における歪みエネルギーの変化を計算した。その結果、いずれの環サイズの CPP でも、大きく歪みエネルギーが解消されており、特に、小さな CPP における歪みエネルギーの大きな解消が反応の駆動力になっていることが分かった。

発表論文(謝辞あり)

1) Kayahara, E.; Hayashi, T.; Takeuchi, K.; Ozawa, F.; Ashida, K.; Ogoshi, S.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 11418-11421.

2) Kawanishi, T.; Ishida, K.; Kayahara, E.; Yamago, S. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 2082-2091.

**Table 1.** Activation enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ ), heat of formation ( $\Delta H$ ), and relief of ring strain ( $\Delta E_s$ ) upon the formation of **4'** and **1'**.



| Substrate<br>( $n$ ) | $\Delta H_1^\ddagger$ [a] | $\Delta H_2^\ddagger$ [a] | $\Delta H_1$ [a] | $\Delta H_2$ [a] | $\Delta E_{s(1)}$ [b] | $\Delta E_{s(2)}$ [b] |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5                    | 45                        | 43                        | -141             | -154             | -182                  | -199                  |
| 6                    | 66                        | 47                        | -104             | -135             | -147                  | -175                  |
| 7                    | 79                        | 56                        | -83              | -126             | -126                  | -154                  |
| 8                    | 95                        | 69                        | -62              | -107             | -108                  | -150                  |

[a] Relative energies are given in kJ mol<sup>-1</sup> with respect to the substrate. [b]  $\Delta E_{s(1)}$  or  $\Delta E_{s(2)}$  are defined as  $\Delta E_{s(1)}$  or  $\Delta E_{s(2)}$  = strain energy of **1** or **2** - strain energy of [ $n$ ]CPP or **1**, respectively.